

51

Int. Cl.:

C 01 b, 21/22

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.

12 i, 21/22

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2040 219

Aktenzeichen: P 20 40 219.1

Anmeldetag: 13. August 1970

Offenlegungstag: 18. März 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 11. September 1969

33

Land: Japan

31

Aktenzeichen: 71634-69

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Distickstoffoxid

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Suwa, Tasuku, Dr., Tokio

Vertreter: Habel, H.-G., Dipl.-Ing., Patentanwalt, 4400 Münster

72

Als Erfinder benannt: Erfinder ist der Anmelder

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 2040219

PATENTANWALT  
DIPL.-ING. H.-G. HABEL

12.8.1970  
D-44 MÜNSTER/WESTF.  
AM KANONENGRABEN 11 · POSTFACH 3429  
TELEFON (0251) 43911

MEINE AKTE:  
BITTE ANGEBEN I10/3106 Hf/Sc

2040219

Dr. Tasuku Suwa, Tokyo, 4-43-4, Saginomiya, Nakano-ku, Japan

-----  
"Verfahren zur Herstellung von Distickstoffoxid"  
-----

Die Erfindung betrifft ein Verfahren mit hohem Wirkungsgrad zur Herstellung von Distickstoffoxid, in dessen Verlauf Ammoniak direkt über vielstufige Katalysatorschichten mit hohem Umsetzungsverhältnis oxidiert wird. Dabei wird das produzierte Distickstoffoxid gereinigt, indem die oxidierten Gase separiert und durch Absorption unter hohem Druck, der eine Desorption unter vermindertem Druck folgt, konzentriert werden.

Die Erfindung ist gekennzeichnet durch die Benutzung eines vielstufigen Reaktors, der mehrere Katalysatorschichten ent-

2040219

hält und mit einem wirkungsvollen Kühlsystem ausgestattet ist, damit eine homogene Reaktion der katalytischen Oxidation des Ammoniaks mit Sauerstoff durchgeführt werden kann, sowie durch eine wirtschaftliche Reinigung und Konzentrationssysteme für das Reaktionsgas.

Eine Mischung aus Ammoniak und Sauerstoff wird zu der ersten Katalysatorschicht geleitet. Das resultierende Produkt, das Distickstoffoxid enthält, wird auf eine Temperatur abgekühlt, die nicht unterhalb des Taupunktes von Wasser in dem besagten resultierenden Gas liegt. Anschließend wird es zu der zweiten Katalysatorschicht zusammen mit neu hinzugefügtem Ammoniak geleitet, ohne daß das Distickstoffoxid abgeschieden wird. Indem es nachfolgend durch mehrere Katalysatorschichten unter Vermeidung einer Explosionsgefahr geleitet wird, wobei die gleichen Arbeitsvorgänge wiederholt werden, wird hochkonzentriertes Distickstoffoxid erhalten.

Das sich ergebende Gas wird in ein Reinigungssystem geleitet, das einen Rieselturm (scrubbing tower) unter Normaldruck enthält, der mit einer Alkalilösung beschickt wird. Hier werden Oxide mit höherem Stickstoffgehalt, also Nebenprodukte, die in Alkalilösung löslich sind, durch Behandlung mit Alkalilösungen entfernt.

2040219

Das gereinigte Gas wird in das Konzentrationssystem geleitet, das Druckwasser-Absorptionssysteme und Desorptionssysteme enthält, die das Distickstoffoxid unter sukzessiver Druckverminderung freigeben. Es werden zwei Rieseltürme und zwei Desorptionstürme benutzt. Gase, die durch das Reinigungssystem gereinigt worden sind, werden in den ersten Rieselturm des Konzentrationssystems geleitet, um Stickstoff und Sauerstoff vom Distickstoffoxid durch Absorption in Wasser unter hohem Druck zu trennen. Das unter hohem Druck stehende, Distickstoff enthaltende Wasser, das vom Boden des ersten Rieselturmes abgezogen wird, wird zum ersten Desorptionsturm geleitet, um das konzentrierte Stickstoffoxid freizugeben, das wiederum durch Wasser im zweiten Rieselturm absorbiert wird und einer weiteren Konzentration unterzogen wird. Das Distickstoffoxid enthaltende Wasser, das vom Boden des zweiten Rieselturmes abgezogen wird, wird zum zweiten Desorptionsturm zusammen mit dem Wasser geleitet, das vom Boden des ersten Desorptionsturmes abgezogen wird und das eine beträchtliche Menge von Distickstoffoxid enthält. Dies geschieht, um hochkonzentriertes Distickstoffoxid durch Verminderung des Druckes zu sammeln. In Fällen, wo Stickstoffoxide aus Ammoniak durch katalytische Oxidation gewonnen werden ist bekanntermaßen die Ammoniak-Konzentration unter 10% zu halten, um ein Explosionsrisiko auszuschalten, beruhend auf der Tatsache, daß eine Ammoniakkonzentration von 15% die Explosionsobergrenze bei Ammoniak-Luft- und Ammoniak-Sauerstoffgemischen ist.

2040219

Daraus folgend darf zur Vermeidung des Explosionsrisikos und zur Erhaltung stabiler Bedingungen für die Reaktion die Konzentration von Distickstoffoxid einige Prozent pro Durchgang zur Erzeugung von Distickstoffoxid durch Ammoniakoxidation nicht übersteigen.

Im herkömmlichen Verfahren, beispielsweise nach der japanischen Patentschrift Nr. 298 838, werden Distickstoffoxid enthaltende Gase, die durch katalytische Reaktion erhalten worden sind, gekühlt, mit Ammoniak und Sauerstoff angereichert und dann wieder in den Zyklus eingebracht, um die Konzentration des Distickstoffoxides zu erhöhen. Bei Anwendung des herkömmlichen Verfahrens zur Herstellung von Distickstoffoxid auf kommerzieller Basis muß ein Gebläse mit großer Leistung eingesetzt werden, das große Mengen der Gase in den Kreislauf zurückführt, wobei diese Menge das zehn- bis hundertfache der Menge des eigentlichen Produktes, Distickstoffoxid, ausmacht. Demnach ist der Elektrizitätsverbrauch zum Betrieb des Gebläses vergleichsweise hoch, da es die Gase wieder in den Kreislauf zurückführt, die nicht an der Hauptreaktion teilnehmen.

Beim Konzentrationssystem des herkömmlichen Verfahrens wird das Produkt des oben genannten Reaktors komprimiert und mit Wasser unter Benutzung eines Rieselturmes gewaschen. Das aus

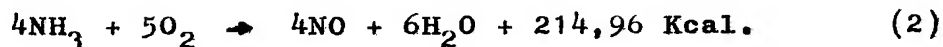
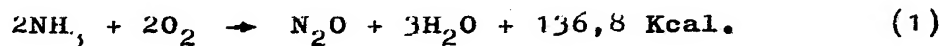
109812/1488

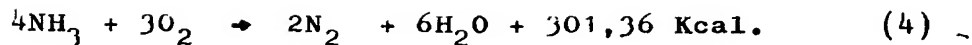
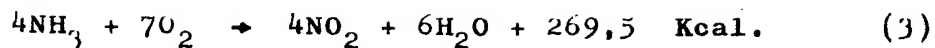
2040219

dem Rieselturm herausgeführte, Distickstoff enthaltende Wasser wird in den druckvermindernden Desorptionsturm der ersten Stufe geleitet. Dort gibt es Distickstoffoxid von 90% Reinheit frei, das zur Eingangsseite des Kompressors zurückgeführt wird, zusammen mit dem Distickstoffoxid, das durch den Reaktor erzeugt und gewaschen ist. Die Verlustgase vom Kopf des Rieselturmes enthalten jedoch immer noch einige Prozent Distickstoffoxid (s. T. Suwa et al; J. Chem. Soc. of Japan, 64 (11) 1879 - 1888, 1961). Einer der großen Nachteile des bekannten Verfahrens ist der große Verlust von ungenutztem Distickstoffoxid aus dem Rieselturm.

Daher ist es das Ziel der Erfindung, ein neues Verfahren für die Herstellung von Distickstoffoxid anzugeben, bei dem der Anteil von Distickstoffoxid, der vom Vielstufenreaktor zu erhalten ist, und der Wirkungsgrad der Reinigungs- und Konzentrationssysteme viel größer ist als bei den bekannten Verfahren.

Wenn eine Mischung aus Ammoniak und Sauerstoff durch die Katalysatorschicht hindurchgeht, finden folgende vier Oxidationsreaktionen statt:



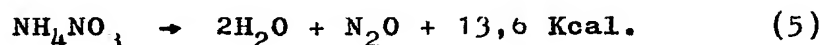


Wenn Distickstoffoxid erzeugt werden soll, ist es notwendig, Reaktionsbedingungen einzuhalten, bei denen die Reaktion nach der chemischen Formel (1) meist bevorzugt abläuft (vorzugsweise bei Bedingungen wie: Reaktionstemperatur 300° C; Raumgeschwindigkeit 1000; ein Mangan-Wismut-Oxid als Katalysator).

Aus der Formel (1) geht hervor, daß drei Mole Wasser als Nebenprodukt eines Moles Distickstoffoxid erzeugt werden. Da Wasser in flüssiger Phase ein Katalysatorgift ist, sollen die hergestellten Gase nicht unter den Taupunkt abgekühlt werden. Um Überhitzung in der nächsten Katalysatorschicht zu vermeiden, werden die hergestellten Gase auf eine Temperatur oberhalb des Taupunktes abgekühlt, mit Ammoniak angereichert und in die nächste Katalysatorschicht geleitet, um dort einer zweiten Oxidationsreaktion unterzogen zu werden.

Durch Hinzufügung von Ammoniak reagiert Stickstoffdioxid, ein Nebenprodukt, das sich gemäß der chemischen Formel (3) ergibt, mit dem nun hinzugefügten Ammoniak, und es wird sofort

eine kleine Menge Ammoniumnitrat produziert. Diese Reaktion schadet jedoch der Hauptreaktion nicht, da Ammoniumnitrat entsprechend der chemischen Formel (5) zerfällt, wenn es durch die Katalysatorschicht bei einer Temperatur von ungefähr 260° C hindurchgeleitet wird:



Durch mehrfaches Hinzufügen von Ammoniak vor dem Durchgang durch die Katalysatorschicht und durch die nachfolgende Oxidationsreaktion innerhalb der Katalysatorschicht können Gase hergestellt werden, die 30 bis 40% Distickstoffoxid enthalten. Eine wesentliche Abnahme des Elektrizitätsverbrauches im Vergleich zu den bekannten Verfahren kann durch das Verfahren der Erfindung in Verbindung mit einem wirksamen Reinigungs- und Konzentrationssystem erreicht werden.

In der Beschreibung dieser Erfindung können einige Ähnlichkeiten zu den von A.P. Zasorin und V.I. Atroshchenko veröffentlichten Berichten gefunden werden (Zhr. Prikl. Khim, 40 (7) 1414-19 (1967) and C. A. 67 (24) 110146t (1967)). Diese Berichte beziehen sich jedoch auf die Herstellung von Stickstoffdioxid als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Salpetersäure. Ein Platinnetz wird als Katalysator benutzt. Die Gase werden bei einer höheren Temperatur hergestellt und müssen stark abgekühlt werden, um bei einer hohen



2040219

Raumgeschwindigkeit arbeiten zu können. Die Verfasser dieser Berichte schlagen einen Satz verschiedener unabhängiger Reaktoren vor, die mit Kühlsystemen von hohem Wirkungsgrad ausgerüstet sind, die in einer kommerziellen Anlage benutzt werden sollen. Bei der Herstellung von Distickstoffoxid können die Verringerung der Baukosten und die Vereinfachung der Anlage nicht durch eine solche Anlage erreicht werden.

Die vorliegende Erfindung zielt auf die Herstellung von Distickstoffoxid unter Benutzung hochwirksamer Wismut-Mangan-Oxid-Katalysatoren und auf die Verwendung nur eines vieltufigen Reaktors, der mit mehreren schichtartigen Böden ausgerüstet ist, die den Katalysator tragen, der durch ein eingebautes Kühlsystem gekühlt wird. Sie ergibt neue Reinigungs- und Konzentrationssysteme für Distickstoffoxid. Die Reaktionswärme kann übergangslos innerhalb der Katalysatorschicht abgeleitet werden. Das Distickstoffoxid kann zu niedrigeren Kosten hergestellt werden.

In Bezug auf Reinigung, Abscheidung und Konzentration des Distickstoffoxids von den erzeugten Gasen, die eine Mischung aus Distickstoffoxid, Sauerstoff, Stickstoff, Ammoniak und kleinen Mengen höher oxidierten Stickstoffverbindungen sind, unterscheidet sich das System, das in dieser Erfindung benutzt wird, stark vom herkömmlichen. Während das herkömmliche Ver-

fahren einen Waschturm und zwei Desorptionstürme benutzt und trotzdem der Verlust an Distickstoffoxid beträchtlich ist, benutzt das System gemäß der Erfindung zwei Rieseltürme und zwei Desorptionstürme, die es ermöglichen, daß fast das gesamte Produktgas gewonnen wird. Mehr noch, der Verbrauch an Elektrizität kann beträchtlich reduziert werden, da die Menge der in den Kreislauf zurückgeführten Gase viel kleiner ist als bei dem herkömmlichen Verfahren.

Bei Verwendung dieses Verfahrens ist es möglich, eine kompakte Anlage zu bauen, die Hilfseinrichtungen zu rationalisieren und den Gesamtwirkungsgrad zu erhöhen. Dabei ist der Ertrag an Distickstoffoxid verglichen mit den herkömmlichen Verfahren vergrößert.

In der Zeichnung ist ein Ausführungsbeispiel der Erfindung erläutert. Die Figuren zeigen:

- Fig. 1 ein Flußdiagramm eines Verfahrensbeispiels;
- Fig. 2 einen Reaktorturm 1, der mit mehreren schichtartigen Böden ausgerüstet ist, die den Katalysator 2 tragen, in den Kühlsysteme 3 eingesetzt sind. Zu Beginn des Arbeitsablaufes wird der Katalysator durch ein wärmeübertragendes Medium aufgeheizt, das durch die Kühlsysteme fließt. Während des Arbeitsablaufes wird die Oxidationshitze durch dasselbe wärmeübertragende Medium abgeführt.

Verfahrensbeispiel:

Eine Mischung aus 10,5% Ammoniak, 89% Sauerstoff und 0,5% Stickstoff wird mit einer Fließgeschwindigkeit von 100 Litern pro Minute der obersten Schicht eines vielstufigen Reaktors zugeleitet, der mit sechs Böden ausgerüstet ist. Diese tragen den Katalysator, der ein Wismut-Mangan-Oxid enthält. Die Temperatur der ersten Schicht des Katalysators wird bei 300 bis 320° C gehalten. Ammoniak wird vom zweiten bis zum sechsten Boden oberhalb jeder Katalysatorschicht mit einer Fließgeschwindigkeit von 10 Litern pro Minute eingeleitet. Jede Katalysatorschicht wird bei einer Temperatur von 300 bis 340° C und die Raumgeschwindigkeit zwischen 1000 und 1500 gehalten. Nach der ersten Reinigung der Reaktionsgase zur Abführung von Ammoniak und anderen Nebenprodukten wie Stickstoffoxid und -dioxid durch Waschen mit Alkaliwasser wird eine Gasmischung erhalten, die 39,7% Distickstoffoxid, 10,4% Stickstoff und 49,9% Sauerstoff enthält.

Die Gasmischung, die durch das Reinigungssystem hindurchgeleitet wird, wird unter einem Druck von 20kp/cm<sup>2</sup> komprimiert und in den Boden des ersten Rieselturmes kontinuierlich eingeleitet. Dort wird das Distickstoffoxid durch das Wasser absorbiert, das vom Kopf des Turmes im Gegenstrom zum Strom des Gases eingeleitet wird. Stickstoff und Sauerstoff, die nicht durch das Wasser absorbiert werden, werden vom Kopf des Riesel-

2040219

türmes abgezogen. Distickstoff enthaltendes Wasser unter Druck wird zum ersten Desorptionsturm geleitet, wo durch Verminderung des Druckes auf  $2 \text{ kp/cm}^2$  90% Distickstoffoxid erhalten werden. Distickstoffoxid von 90% Reinheit wird wiederum durch Wasser im zweiten Rieselturm absorbiert. Wasser vom ersten Desorptionsturm und vom zweiten Rieselturm wird gesammelt und in den zweiten Desorptionsturm eingeleitet, wo der Druck auf  $0,9 \text{ kp/cm}^2$  vermindert wird und Distickstoffoxid mit einer mittleren Konzentration von 98,6% hergestellt wird. Der Gesamtertrag an Distickstoffoxid zu Ammoniak ist 78,9%.

Patentanspruch

109812/1488

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Distickstoffoxid, dadurch gekennzeichnet, daß ein Oxidationsverfahren mit einer Mischung aus Ammoniak und Sauerstoff ausgeführt wird, die zu dem ersten schichtartigen Katalysator-Boden eines Reaktors eingeleitet wird, der mit mehreren, hintereinanderliegenden Katalysator-Böden ausgerüstet ist, wobei das Reaktionsgas auf eine Temperatur oberhalb des Taupunktes des darin enthaltenen Wassers gekühlt wird, anschließend frisch mit Ammoniak angereichert in die zweite Katalysator-schicht eingeleitet wird, wobei auf diese Weise Distickstoffoxid genügender Konzentration hergestellt wird, indem der gleiche Arbeitsgang mehrmals wiederholt wird, und dadurch, daß eine anschließende Reinigung, Abscheidung und Konzentration des Distickstoffoxids in zwei Rieseltürmen und zwei Desorptionstürmen ausgeführt werden, wobei Wasser unter Druck, das vom Boden des ersten Rieselturmes kommt, in den ersten Desorptionsturm geleitet wird, anschließend das freie, hochkonzentrierte Distickstoffoxid im zweiten Rieselturm gewaschen wird und danach das Distickstoffoxid enthaltende Wasser zusammen mit dem Distickstoffoxid enthaltenden Wasser vom ersten Desorptionsturm in den zweiten Desorptionsturm eingeleitet wird, wobei Distickstoffoxid von hoher Reinheit durch Verminderung des Wasserdruckes im zweiten Desorptionsturm hergestellt wird.

----

**Fig. 2**

